

DOCKET NO.: 265125US2PCT

100 523815  
DT01 Rec'd PCT/PTC 04 FEB 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Toshimitsu KOHARA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10115

INTERNATIONAL FILING DATE: August 8, 2003

FOR: METHOD OF PRODUCING  $\alpha$  CRYSTAL STRUCTURE-BASED ALUMINA FILMS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

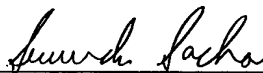
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-233847	09 August 2002
Japan	2002-233848	09 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10115. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak  
Attorney of Record  
Registration No. 24,913  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd CT/PTO 04 FEB 2005  
PCT/JPO3/10115

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

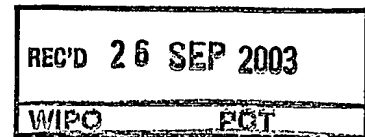
08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-233847  
[ST. 10/C]: [JP2002-233847]



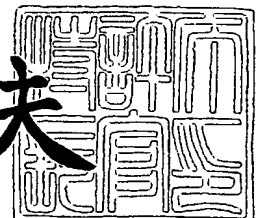
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社神戸製鋼所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 30431

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06

【発明の名称】  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 小原 利光

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 玉垣 浩

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

【氏名】 碓 賀充

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703961

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ膜を形成するに当たり、成膜初期段階として  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むことを特徴とする  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法。

【請求項 2】 前記  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件に切り替えて成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 前記  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件に切り替えて成膜を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】 成膜初期に、1 nm/min 以下の成膜速度で成膜した後、3 nm/min 以上の成膜速度で成膜する請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 成膜初期に、前記基板温度を 800℃を下回らない温度で成膜した後、該基材温度を 650～700℃に下げて成膜する請求項 3 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法に関し、詳細には、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材に被覆される  $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜を効率よく形成することのできる有用な方法に関するものである。尚、本発明によって得られるアルミナ膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【0002】

【従来の技術】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超硬合金製等の基材表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜を、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成したものが用いられている。特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が要求され、例えば前記チタンアルミニウム窒化物（TiAlN）などは、800℃程度の高温まで安定して前記両特性を維持しうることから、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。

#### 【0003】

ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。このような状況下、上記硬質皮膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許第2742029号に示されるように、硬質皮膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

#### 【0004】

アルミナは、形成される温度によって結晶構造が異なり、基板温度が約500℃以下の場合にはアモルファス構造が主体となり、約500～1000℃の範囲では $\gamma$ 型結晶構造が主体となり、いずれの結晶構造も熱的に準安定状態にある。しかし切削工具の如く、切削時における刃先の温度が常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合、アルミナの結晶構造が著しく変化して、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。

#### 【0005】

ところが、CVD法等を採用して基材温度を1000℃以上に高めた状態で形成される $\alpha$ 型結晶構造（コランダム構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後は、温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナで被覆することが非常に有効な手段とされている。

#### 【0006】

しかしながら、上述した通り $\alpha$ 型結晶構造のアルミナは、基材を1000℃以上に加熱しなければ形成できないため、適用できる基材が限られる。基材の種類

によっては、1000℃以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われるからである。また、超合金の様な高温用基材であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。更に、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成されるTiAlN膜等の硬質皮膜の実用温度域は、一般に最高でも800℃程度であることから、1000℃以上の高温に加熱すると、該皮膜の変質が生じて耐摩耗性が劣化するおそれがある。

#### 【0007】

こうした問題に対処するため、基板温度をより低温にして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ膜を形成することのできる方法が提案されている。例えばO. Zywicki, G. Hötzelらは、高出力(11-17kW)のパルス電源を用いた反応性スパッタリング (Pulsed Magnetron Sputtering) を行えば、750℃でもコランダム構造 ( $\alpha$  型結晶構造) の酸化アルミニウム皮膜が形成される旨報告している (Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 640-647)。

#### 【0008】

また特開2002-53946号には、格子定数が4.779Å以上5.000Å以下で、膜厚が少なくとも0.005 $\mu$ mであるコランダム構造 ( $\alpha$  型結晶構造) の酸化物皮膜を下地層とし、該下地層の上に $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ被膜を形成する方法が有効である旨開示されている。

#### 【0009】

ところでPVD法は、CVD法よりも温和な条件で種々の化合物層を形成しやすく、その中でも、金属ターゲットをスパッタ蒸発源として使用し、反応性ガス雰囲気中で金属化合物を基材上に形成するスパッタリング法は、様々な種類の化合物層をより容易に形成できることから汎用されている。アルミナ膜の形成は、アルミニウム金属ターゲットを用いて、反応性ガスである酸素雰囲気中でスパッタリングさせ、基板上にアルミナ膜を形成して行われる。

#### 【0010】

この様な成膜工程におけるスパッタリング時の放電状態は、放電電力を一定とした場合に、酸素ガス導入流量と放電電圧の関係が図1に概略的に示す様なヒステリシス曲線を描く。詳細には、図1に示す通り、酸素流量を低流量から徐々に

増加させると、ある酸素流量で放電電圧が急激に減少し、逆に、酸素流量を高流量から徐々に減少させていくと、ある酸素流量で放電電圧が急激に増加する。

#### 【0011】

そして上記放電状態は、一般に、図1に概示するように、放電電圧が比較的高く、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してほとんど消費される状態にあるメタルモードと、放電電圧が比較的低く、導入された酸素ガスが、スパッタリングで生じたアルミニウム原子と反応してなお過剰に存在するため、アルミニウムターゲット表面も酸化される状態にあるポイズニングモードと、放電電圧がこれらの放電状態の中間値を示す遷移モードとに分類される。

#### 【0012】

それぞれの放電状態でアルミナの成膜を行うと、放電状態がメタルモードの場合には、成膜速度は速いが、アルミナの原子比 ( $A1 : O = 2 : 3$ ) よりも A1 量の比率が高く金属 A1 を含む皮膜が形成される。また、放電状態がポイズニングモードの場合には、形成される皮膜は金属 A1 を含有せず、ほぼアルミナのみからなる皮膜が形成されるが、上述の通りアルミニウム金属ターゲット自体も酸化されるため A1 蒸発量が少なく、成膜速度は極端に遅くなる。

#### 【0013】

従って、メタルモードとポイズニングモードのそれぞれの長所を活かし、金属 A1 含有量の少ないアルミナ主体の皮膜を、高い成膜速度で効率よく形成すべく、放電状態を遷移モードにして成膜することが試みられている。

#### 【0014】

しかしながら遷移モードは、上記図1に示した如く、制御因子の一つである酸素流量の僅かな変化で、急激にメタルモード側またはポイズニングモード側へ大きく変化するため、安定した放電状態を維持することができない。そこで、これまでに、安定した遷移モードを確保すべく下記のような方法が提案されている。

#### 【0015】

その一つは、酸素流量をほぼ一定とし、放電電圧を制御する方法である。図2は、Ar ガスと酸素ガス（いずれも流量一定）中で電圧を変化させてアルミニウ



ム金属ターゲットをスパッタリングさせたときの、放電電圧と放電電流との関係を示したものである。この場合も、図2に概示する如く、上記3パタンの放電状態（メタルモード、遷移モード、およびポイズニングモード）が存在するが、図1の場合と異なり、放電電圧を適切に制御すれば遷移モードの状態をほぼ安定に維持できることがわかる。

#### 【0016】

また、遷移モードを安定に維持する他の方法として、特開平4-325680号には、デュアルマグネトロンスパッタリング（DMS）法を採用して成膜する際に、スパッタリングカソードの測定電圧が目標電圧となるよう酸素ガス流量を制御することで放電状態を遷移モードに調節できることが示されている。更に特開平4-136165号には、成膜室内の反応性ガスの分圧、例えば酸素の分圧を制御することで放電状態を安定させ、膜質の安定な皮膜を得ることができる旨示されている。

#### 【0017】

しかし、この様なアルミナ皮膜形成に適した放電状態を確保できる場合であっても、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナの形成は難しく、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナの混入を避けることができない。特に、生産性を確保すべく成膜速度を高めた場合や、基材等の特性を損なわないよう比較的低温域で成膜を行う場合には、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナが形成されやすい傾向にあり、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を得るには、更なる検討が必要となる。

#### 【0018】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明はこの様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、基材や前記TiAlN等の硬質皮膜上に、優れた耐熱性を発揮する $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ膜を、効率よくかつ基材や装置等に熱的負荷のかからない比較的低温域で形成することのできる、有用な $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法を提供することにある。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係る  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ膜の製造方法とは、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ膜を形成するに当たり、成膜初期段階として  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むところに特徴を有する。

#### 【0020】

この様に、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、高速成膜条件に切り替えて成膜を行えば、効率よく  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ膜を形成できるので好ましい。また、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後に、低温条件で成膜を行えば、基材や既に形成されている硬質皮膜等の特性を劣化させず、また装置に対する熱負荷も低減できるので好ましい。

#### 【0021】

前記  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、高速成膜条件で成膜する方法としては、成膜の初期段階に、放電状態をポイズニングモードにして成膜した後、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する方法や、成膜の初期段階で、 $1\text{ nm/min}$  以下の成膜速度で成膜した後、 $3\text{ nm/min}$  以上の成膜速度で成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

#### 【0022】

また、前記  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜した後、低温条件で成膜する方法としては、成膜初期に、基板温度を  $800^\circ\text{C}$  を下回らない温度にして成膜した後、該基材温度を  $650\sim 700^\circ\text{C}$  に下げて成膜する方法が、好ましい実施形態として挙げられる。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、前述した様な状況の下、酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングする方法を採用し、基材や硬質皮膜、装置等に対する熱負荷の少ない条件で、 $\alpha$  型結晶構造主体のアルミナ膜（以下、単に「 $\alpha$  型主体アルミナ膜」ということがある）を、効率よく形成するための方法について研究を進めた。その結果、特に成膜初期の成膜条件を制御すればよいことを

見出し、上記本発明に想到した。

【0024】

即ち、成膜初期に、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜することで、下地として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の成膜条件として、より生産性を高めるための条件や、基材等の特性を維持すべくより低温条件に切り替えても、確実に $\alpha$ 型主体のアルミナ膜を形成させることができ、その結果、 $\alpha$ 型主体のアルミナ膜を、高速で効率よく、また、基材や既に形成されている硬質皮膜、装置等に対する熱負荷を抑えて成膜できることがわかった。

【0025】

尚、成膜初期に形成する前記「 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ」は、少なくとも1 nm程度形成されていることが望ましい。

【0026】

この様に $\alpha$ 型主体のアルミナ皮膜が効率よく形成される機構は定かではないが、成膜の初期段階で、基板上に $\alpha$ 型構造のアルミナ結晶核を下地として形成しておけば、その後、製造条件を多少変更したとしても、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をベースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長するためと考えられる。

【0027】

そして本発明者らは、この様な成膜機構を有効に活かすため、成膜初期の上記 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件、および成膜中期以降の成膜条件について具体的に検討した結果、特に、下記①～③に示す方法で行うことが有効であることをつきとめた。即ち、

①成膜初期に、放電状態をポイズニングモードにして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、より高速で成膜を行うべく、放電状態を遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜する方法、

②成膜初期に、1 nm/min以下の成膜速度で成膜して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、より高速で成膜を行うべく、3 nm/min以上の成膜速度で成膜する方法、

③成膜初期に、800℃を下回らない基板温度で $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成した後、基板温度を650～700℃以下にして成膜する方法。

#### 【0028】

以下では、上記①～③の方法が好ましい理由について詳述する。

#### 【0029】

まず本発明者らは、上記①の方法に関し、前掲の公知技術に基づいて、放電状態をポイズニングモードにして $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 皮膜上へのアルミナ膜形成を試みた。その結果、前述した通り、基材温度を約760℃として成膜を行うと $\alpha$ 型主体アルミナは形成されるものの、成膜速度が極端に遅く実用性に欠く。一方、成膜速度を高めるため、放電状態を遷移モードまたはメタルモードにして成膜を行うと、形成されるアルミナ膜は、実質的に $\gamma$ 型のみ結晶構造、若しくは $\gamma$ 型を多量に含む $\alpha$ 型との混合結晶構造となり、本発明で意図する皮膜が得られない。

#### 【0030】

そこで本発明者らは、成膜時の放電状態と形成されるアルミナ皮膜の結晶構造との関係を追究したところ、成膜初期段階のみをポイズニングモードで行い、下地として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の放電状態を、より高速で成膜することのできる遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、確実に $\alpha$ 型主体アルミナ膜を形成できることがわかった。これは、成膜初期時に下地として $\alpha$ 型構造のアルミナ結晶核が形成しているため、その後、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成されにくい遷移モードまたはメタルモードに切り替えても、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をベースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長していくためと考えられる。

#### 【0031】

先に述べた様に、ポイズニングモードでの成膜は長時間を要するが、本発明では、上記の通り成膜初期段階のみをポイズニングモードで成膜し、成膜中期以降は、より成膜速度の速い遷移モードまたはメタルモードに切り替えて成膜するので、全成膜時間は著しく短縮されるのである。

#### 【0032】

また、成膜の初期段階から放電状態を遷移モードにして成膜する場合には、基

板温度を約 800℃以上にしなければ $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成することは困難であるが、上記①の方法でアルミナ膜を形成する場合には、成膜中期以降の基板温度が 700℃を下回らない様に制御すれば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを確実に形成することができ、基材や装置等への熱負荷も低減できることがわかった。

### 【0033】

尚、メタルモードでの成膜は、上述した通り、アルミナ膜に金属 Al が混入し易いので、成膜中期以降の成膜は、放電状態を遷移モードにして行うことが好ましい。

### 【0034】

次に上記②の方法について述べる。放電状態が遷移モードまたはメタルモードの場合であっても、放電電力を小さくして成膜速度を低下させ、より温和な条件で成膜を行えば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成させることができる。しかし、全成膜工程を通してこの様な成膜速度でアルミナ膜を形成するのでは、生産効率が非常に悪く実用的でない。そこで、成膜初期のみ 1 nm/min 以下の成膜速度で成膜して $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成し、その後、成膜速度を 3 nm/min 以上に速めて成膜したところ、一貫して 1 nm/min 以下の低速度で成膜する場合とほぼ同様に、純粋な $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ膜を得ることができた。

### 【0035】

これは、成膜初期に $\alpha$ 型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成されにくい高速成膜条件に切り替えて成膜を続けた場合でも、既に形成されている $\alpha$ 型構造の結晶核をベースとして引き続き $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが成長するためと考えられる。

### 【0036】

成膜初期の成膜速度を 0.5 nm/min 以下とすれば、下地となる $\alpha$ 型結晶構造のアルミナをより確実に形成することができる。また、成膜中期以降の成膜速度を、10 nm/min 以上とすれば、より効率よく成膜できるので望ましい。尚、②の方法を実施する際の放電状態は特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモードを採用するのが好ましく、上述した通り、

金属 A 1 含有量の極力少ないアルミナ膜を形成するには遷移モードで成膜することが望ましい。

#### 【0037】

次に上記③の方法について述べる。成膜初期に基板温度を高めると、放電状態が遷移モードやメタルモードであっても、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成され易くなる。そこで本発明者らは、成膜初期のみ基板温度を高めることによって  $\alpha$  型結晶構造のアルミナを下地として形成し、その後に基板温度を下げて成膜を行ったところ、この場合にも、確実に  $\alpha$  型主体アルミナ膜が形成されることを知った。この場合も、成膜初期段階で  $\alpha$  型構造のアルミナ結晶核が下地として形成されているため、その後に、基板温度を下げて  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成されにくい条件に切り替えても、既に形成されている  $\alpha$  型構造の結晶核をベースとして引き続き  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが成長するものと考えられる。

#### 【0038】

具体的には、初期の成膜を、基板温度が  $800^{\circ}\text{C}$  を下回らない温度、より好ましくは  $850^{\circ}\text{C}$  以上で行うと確実に  $\alpha$  型主体アルミナを形成できるので好ましく、またその上限は、本発明の目的に照らして  $1000^{\circ}\text{C}$  未満に抑えるべきである。

#### 【0039】

この様に成膜の初期段階で  $\alpha$  型結晶構造のアルミナを形成しておけば、成膜中期以降の基板温度を約  $650\sim 750^{\circ}\text{C}$  に低下させたとしても、確実に  $\alpha$  型結晶構造のアルミナ膜を形成することができ、基材や既に形成された硬質皮膜、更には装置等への熱的負荷を低減し得る他、加熱機構もより簡素化できる。尚、成膜中期以降の成膜温度が低すぎても、 $\gamma$  型結晶構造のアルミナの比率が高くなることから、基板温度を  $700^{\circ}\text{C}$  以上にして行うことが望ましい。

#### 【0040】

尚、③の方法を採用する際の放電状態も、特に限定されないが、効率よく成膜するには遷移モードまたはメタルモードを採用するのが好ましく、また前記と同様の理由で、金属 A 1 含有量の極力少ないアルミナ膜の形成には、遷移モードでの成膜が有用である。

## 【0 0 4 1】

本発明にかかる方法は、放電電圧を変化させて放電状態を制御する他、酸素流量や酸素分圧、放電電力、放電電流等のその他の因子を制御して放電状態を制御する場合など、あらゆる方法で放電状態を制御した場合にも適用することができる。また、本発明法を適用することのできるスパッタリング法としては、パルス DC スパッタリング法その他、高周波スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。

## 【0 0 4 2】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

## 【0 0 4 3】

実施には、サイズが 12.7 mm × 12.7 mm × 5 mm で超合金製の基材を、鏡面研磨 ( $R_a = 0.02 \mu\text{m}$  程度) し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄して乾燥させた後、予めアークイオンプレーティング法で CrN 皮膜を形成したものをを用いた。

## 【0 0 4 4】

本実施例では、上記 CrN 皮膜の酸化および  $\alpha$  型主体アルミナ膜の形成を、図 3 に示す如く、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒーター、基材回転機構等を備えた真空成膜装置（（株）神戸製鋼所製 AIP-S40 複合機）を用いて、次の様にして行った。

## 【0 0 4 5】

即ち、試料（CrN 皮膜の被覆された超合金製基材）2 を装置 1 内の回転テーブル 3 上の遊星回転治具 4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、表 1 に示す成膜初期の基板温度となるまでヒーター 5 で試料を加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に酸素ガスを導入し、試料表面の CrN 皮膜を酸化して、 $\alpha$  型主体アルミナ膜形成用の基板とした。

## 【0046】

次に、 $\alpha$ 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を前記酸化層上に形成した。該アルミナ膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、図3に示したスパッタリングカソード6にアルミニウム金属ターゲットを装着した後、パルスDCスパッタリング法で行った。尚、後述する本発明例2は、1台のスパッタリングカソード6を用いて放電を行い、その他の実施例は、2台のスパッタリングカソード6を用いて行った。また放電電力は、1台のスパッタリングカソード6につき約2～3.2 kWとし、後述する本発明例3での成膜初期のみ、スパッタリングカソード6の放電電力を1台につき約300 Wとした。また成膜中、Arガス流量は120 sccmで一定とし、酸素ガス流量および放電電圧は、所定の放電状態となるよう適宜調節した。即ち成膜中は、所定の放電状態とすべく、ターゲットのスパッタリング表面から約20 mm離れて位置するプラズマ発光分光分析装置で蒸発ガスの分析を行い、アルミニウムと酸素の発光強度を目安として放電電圧を調節した。また成膜は、前記図3に示すように基材テーブル3および遊星回転治具4を回転させながら行った。成膜時の放電状態、基板温度、成膜初期および成膜中期以降の成膜時間は、表1に示す通りである。

## 【0047】

この様にして形成されたアルミナ膜の膜厚を、シリコン基板上で段差を測定して求めた。またアルミナ膜の表面を、薄膜X線回折分析（薄膜XRD分析）を行って結晶構造を特定した。 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成の程度は、X線回折測定結果から、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを示すピークおよび $\gamma$ 型結晶構造のアルミナを示すピークの有無を調べて判断した。これらの結果を、成膜条件とともに表1に併記する。

## 【0048】



【表 1】

	成膜初期			成膜中期以降			全成膜時間	成膜速度 <sup>※2</sup> (nm/min)	アルミナ膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	結晶構造
	放電状態	基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	成膜時間	放電状態	基板温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	成膜時間				
比較例 1	ポイゾニングモード	750~780	6時間	—	—	—	6時間	0.53	0.19	$\alpha$
比較例 2	遷移モード	750~780	2時間15分	—	—	—	2時間15分	5.0	0.68	$\alpha+\gamma$
比較例 3	遷移モード	650~680	2時間	—	—	—	2時間	14.6	1.75	$\gamma$
本発明例 1	ポイゾニングモード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分 <sup>※1</sup>	3時間	3.5	0.63	$\alpha$
本発明例 2	ポイゾニングモード	650~680	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分 <sup>※1</sup>	3時間	5.4	0.97	$\alpha+\gamma$
本発明例 3	遷移モード	750~780	10分間	遷移モード	750~780	2時間50分	3時間	4.8	0.86	$\alpha$
本発明例 4	遷移モード	880~900	10分間	遷移モード	650~680	2時間50分	3時間	10.0	1.8	$\alpha$

※1 成膜中期以降の成膜時間には、ポイゾニングモードから遷移モードへの移行時間が含まれる

※2 (アルミナ膜厚)/(全成膜時間)

## 【0049】

表1より次のように考察することができる。即ち、比較例1は、放電状態をポイズニングモードのみとして成膜を行ったものである。この場合、 $\alpha$ 型主体のアルミナ膜を形成することはできるが、成膜速度が非常に遅く実用的でないことがわかる。

## 【0050】

また比較例2および比較例3は、放電状態を遷移モードで一定とし、基板温度を比較例2では比較例1と同様の750～780℃で成膜し、比較例3では比較的低温の650～680℃で成膜したものである。比較例2および比較例3はいずれも遷移モードで成膜を行っているので、比較例1の場合より約10倍の速度で成膜することができている。しかし得られたアルミナ膜は、比較例2では $\alpha$ 型と $\gamma$ 型とが混合した結晶構造となり（ $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta=25.5761^\circ$ のピーク強度 $I_\alpha$ を選択し、 $\gamma$ 型結晶構造のアルミナを代表するX線回折ピークとして $2\theta=19.4502^\circ$ のピーク強度 $I_\gamma$ を選択したときの、 $I_\alpha/I_\gamma$ 値の大きさが6.8）、比較例2よりも低い基板温度で成膜を行った比較例3では $\gamma$ 型結晶構造のみのアルミナしか形成されていない。

## 【0051】

これらの結果より、放電状態を遷移モードにして行う成膜は、ポイズニングモードで行う場合より成膜速度を高めることができるが、得られるアルミナ膜の結晶構造は、ポイズニングモードのときより $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが形成されにくく、成膜時の基板温度が低下するとその傾向がより顕著になることがわかる。

## 【0052】

これらに対し、以下に示す本発明の方法で成膜を行えば、 $\alpha$ 型結晶構造のアルミナが効率よく形成されることを確認できる。

## 【0053】

即ち本発明例1は、成膜初期のみポイズニングモードで成膜し、その後、遷移モードに放電状態を切り替えて成膜を行ったものである。本発明例1での成膜速度は、前記比較例1に比べて著しく速く、前記比較例2や比較例3とほぼ同じ速度で成膜を行っているが、前記比較例2や比較例3と異なり、 $\alpha$ 型結晶構造のみ

からなるアルミナ膜が得られている。

#### 【0054】

また本発明例 2 は、全成膜期間を通して本発明例 1 よりも低温域で成膜を行ったものである。放電状態を遷移モードのみとし、本発明例 2 と同温度域で成膜した比較例 3 では、 $\alpha$  型結晶構造のアルミナは全く形成されず、 $\gamma$  型のみしか形成されなかったのに対し、本発明例 2 では、若干  $\gamma$  型が形成されているものの（前記  $2\theta=19.4502^\circ$  のピークは検出されなかったが、 $\gamma$  型結晶構造を示すその他のピーク有り）、 $\alpha$  型主体のアルミナが形成されていることがわかる。これら本発明例 1 および本発明例 2 の結果より、成膜初期にポイズニングモードで下地として  $\alpha$  型のアルミナ結晶核を形成すれば、その後に遷移モードで成膜を行ったときでも、 $\alpha$  型が形成されやすいことがわかる。

#### 【0055】

本発明例 3 は、成膜初期のみ、酸素流量と放電電圧を調節して放電電力を下げ、成膜速度を  $0.5 \text{ nm/min}$  程度として 10 分間成膜し、その後の成膜は、放電電力を上げて、成膜速度を  $5 \text{ nm/min}$  程度で行ったものであり、全成膜期間での放電状態は遷移モードとしている。比較例 2 では、放電状態を遷移モードとしかつ成膜速度を  $5.0 \text{ nm/min}$  とした場合に  $\gamma$  型の混合したアルミナ膜が形成されているのに対し、本発明例 3 では、成膜を遷移モードで行った場合でも、成膜初期のみ成膜速度を低下させて成膜することで、下地として  $\alpha$  型結晶構造のアルミナが形成され、その後に成膜速度を速めても、 $\alpha$  型主体のアルミナ膜を形成できることが分かる。

#### 【0056】

本発明例 4 は、本発明例 3 の場合よりも成膜初期の基材温度を高めにして成膜を行い、成膜中期以降の基板温度を本発明例 3 よりも低温域で行ったものであるが、この場合も、初期に高温で成膜したときに  $\alpha$  型のアルミナ結晶核が形成され、その後、基板温度を下げて成膜を行った場合でも、 $\alpha$  型のアルミナが選択的に形成され、 $\alpha$  型主体のアルミナ膜が形成されている。

#### 【0057】

#### 【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、耐熱性に優れた $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ膜を、基材や装置等に熱的負荷をかけることなく、効率よく形成することができた。この様な $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ膜の製造方法の実現により、従来よりも耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を量産的に提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、酸素導入流量と放電電圧との関係を概略的に示した図である。

【図 2】

酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングしたときの、放電電圧と放電電流との関係を概略的に示した図である。

【図 3】

本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

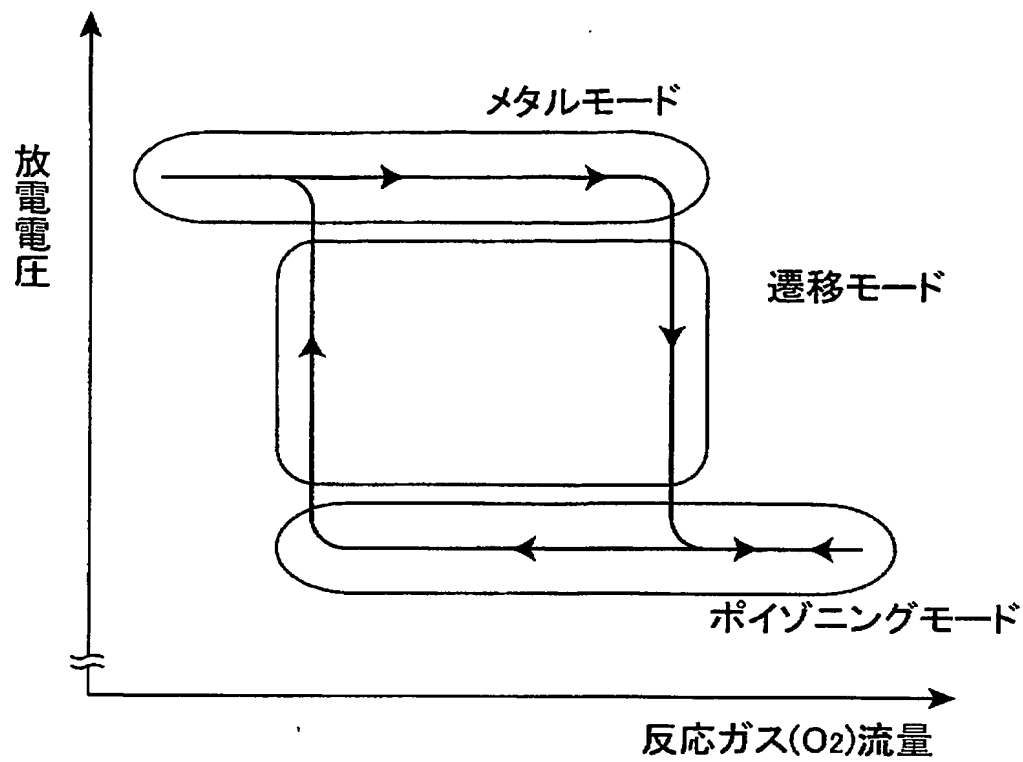
【符号の説明】

- 1 成膜用装置
- 2 試料（基材）
- 3 回転テーブル
- 4 遊星回転治具
- 5 ヒーター
- 6 スパッタリングカソード

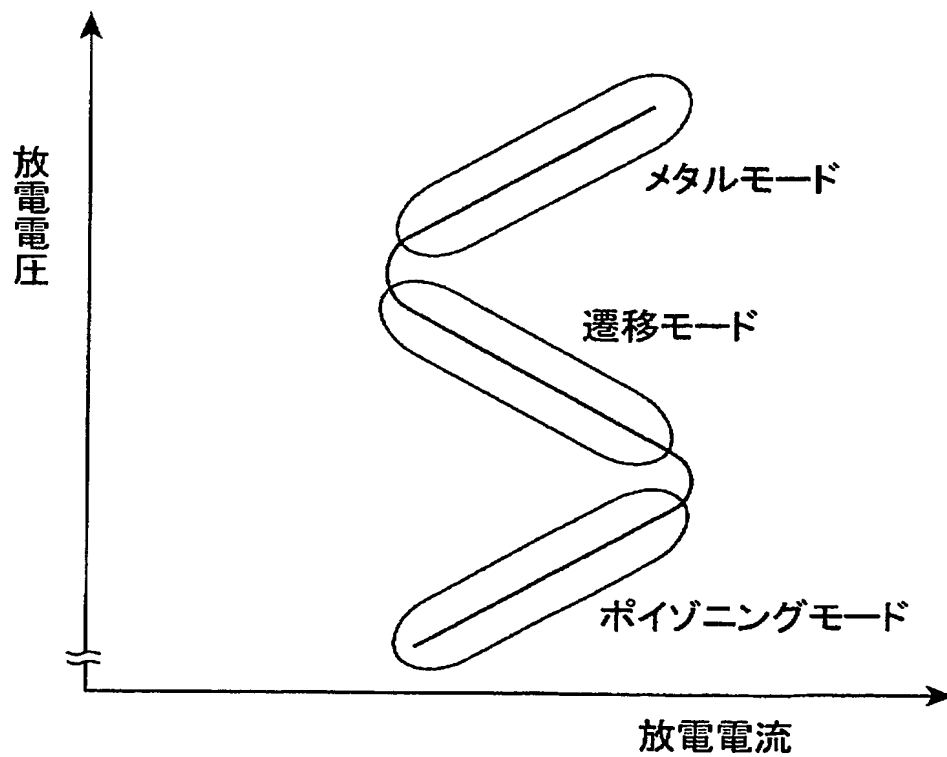
【書類名】

図面

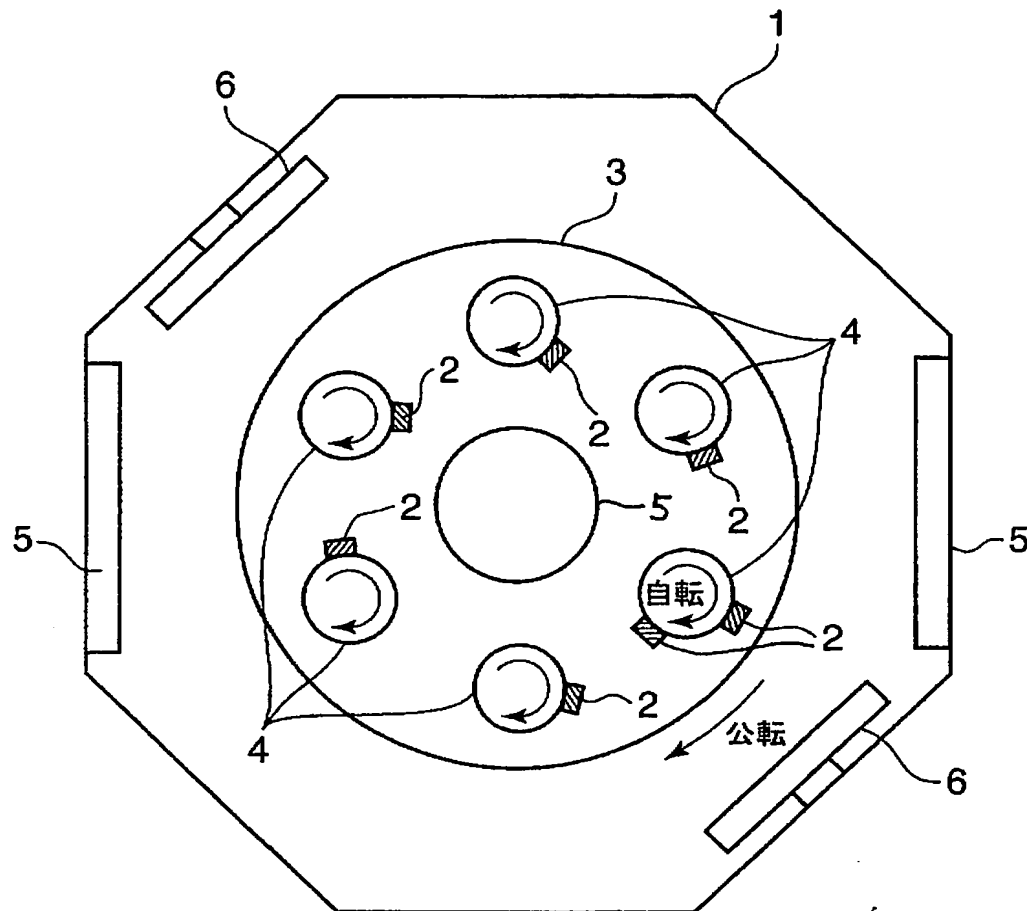
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化性ガス含有雰囲気下でアルミニウム金属ターゲットをスパッタリングして基板上にアルミナ膜を形成するに当たり、 $\alpha$ 型結晶構造主体のアルミナ膜を効率よく形成することのできる方法を提供する。

【解決手段】 例えば成膜初期のみ、放電状態をポイズニングモードにして $\alpha$ 型結晶構造のアルミナを形成するなど、成膜初期段階として $\alpha$ 型結晶構造のアルミナ形成に適した条件で成膜する工程を含むようにする。

特願 2002-233847

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所